

04.10.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2003年 9月30日
Date of Application:

REC'D 26 NOV 2004

出願番号 特願2003-341788
Application Number:

WFO PCT

[ST. 10/C] : [JP2003-341788]

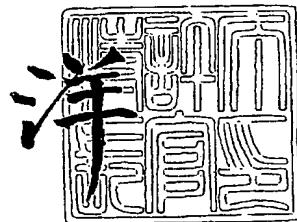
出願人 大日本印刷株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-310182

【書類名】 特許願
【整理番号】 DNP403
【提出日】 平成15年 9月30日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B05D 3/06
B41M 3/06
B32B 33/00

【発明者】
【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
【氏名】 小林 利武

【特許出願人】
【識別番号】 000002897
【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代理人】
【識別番号】 100078732
【弁理士】
【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 003171
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

基材上に少なくとも、部分的に設けられた低艶絵柄インキ層と、該低艶絵柄インキ層上に存在してこれと接触し、低艶絵柄インキ層の全面を被覆する表面保護層を有する化粧材であって、該表面保護層が電離放射線硬化性樹脂組成物の架橋硬化したものであり、低艶絵柄インキ層を構成する低艶絵柄インキがバインダーとして非架橋ウレタン樹脂を含むものであり、かつ電離放射線硬化性樹脂組成物が(メタ)アクリレート単量体を含むことを特徴とする化粧材。

【請求項 2】

低艶絵柄インキ層を構成する低艶絵柄インキがバインダーとして非架橋ウレタン樹脂と不飽和ポリエステル樹脂とを含む請求項1記載の化粧材。

【請求項 3】

電離放射線硬化性樹脂組成物が(メタ)アクリレート単量体のみからなる請求項1又は2に記載の化粧材。

【請求項 4】

電離放射線硬化性樹脂組成物が電子線硬化性樹脂組成物である請求項1～3のいずれかに記載の化粧材。

【請求項 5】

前記表面保護層中における、部分的に設けられた低艶絵柄インキ層の直上部及びその近傍に、視覚的に凹部として認識される低光沢領域を有する低艶模様層が形成されてなる請求項1～4のいずれかに記載の化粧材。

【請求項 6】

低艶模様層の上部に位置する表面保護層の表面が凸形状を有する請求項5記載の化粧材。

【請求項 7】

基材と低艶絵柄インキ層の間にさらに浸透防止層を有する請求項1～6のいずれかに記載の化粧材。

【請求項 8】

基材が浸透性基材である請求項7記載の化粧材。

【請求項 9】

基材上に着色層、絵柄層、浸透防止層が積層され、その上に低艶絵柄インキ層と該低艶絵柄インキ層上に存在してこれと接触し、低艶絵柄インキ層の全面を被覆する表面保護層を有する請求項1～8のいずれかに記載の化粧材。

【請求項 10】

絵柄層が木目模様を形成するものであり、低艶絵柄インキ層が導管部を形成するものである請求項9記載の化粧材。

【書類名】明細書

【発明の名称】化粧材

【技術分野】

【0001】

本発明は表面に模様が形成され、模様に応じた艶差を有することにより視覚的凹凸感を有し、かつ模様を含めた表面の耐久性に優れた化粧材に関する。

【背景技術】

【0002】

家具や台所製品のキャビネットなどの表面化粧板としては、一般に木質系材料、無機系材料、合成樹脂系材料、鋼板などの金属系材料などに、例えば木目調柄などを印刷した化粧シートを接着剤で貼り合わせた構造のものが用いられている。

このような表面化粧板に使用される化粧シートには、ラミネート加工、ラッピング加工、Vカット加工などの二次加工のための適度な柔軟性、切削性、耐破断性などの加工適性、使用状態における耐候性、耐光性、耐熱性、耐水性、耐溶剤性、表面硬度、耐摩耗性、耐擦傷性など、種々の特性が要求される。

こうした要求を満たすために、上記加工適性を十分に満足する基材を用い、該基材の表面に表面保護層を施すことが行われており、表面保護層としては電離放射線硬化性樹脂組成物が好ましく用いられている。

【0003】

ところで、近年の消費者の高級品指向により、床タイルや壁パネル、あるいは家具や台所製品のキャビネットなどに対しても高級感が求められるようになり、これらに用いられる化粧板や化粧シートにおいても、高級感を与える外観を有するものが望まれている。そのため、各基材シートの表面に各種の印刷をしたり、絵柄層を有するフィルムを設けたりすることに加えて、質感の付与も重要なとなってきており、模様の特定の部分にあわせて艶消しや凹凸を付与する方法が種々提案されている。

例えば、基材上に模様状に設けた塗装面によって電子線硬化型塗料又は光硬化型塗料に対する濡れ易さが基材表面と異なった区域を形成させた後に、基材上に電子線硬化型塗料又は光硬化型塗料を塗布して、該塗料に対して濡れ易い区域で塗料表面を陥没させ、濡れ難い区域で塗料表面を隆起させる方法が提案されている（例えば特許文献1、特許請求の範囲参照）。しかしながら、この方法では凹部、すなわち濡れ易い区域が細い場合には、凹凸がきれいに出ないという問題がある。また、ある程度の太さの凹部がある場合には、基材表面に凹凸模様は得られるものの、陥没部と隆起部の境界領域において、塗料の表面張力等によって、凸部から凹部に移行する端部が丸味を帯びて凹凸の鮮映性（シャープネス）に欠けるとともに、隆起部の高さ以上の凸部が生じ、例えば木目模様の場合にはリアル感がなく、外観及び手触り感がよくないという問題がある。

【0004】

また、無溶剤型塗料の樹脂硬化を遅延させる硬化遮延剤を内添したインキと、それを含まないインキとによって多色模様を印刷したフィルムを、基板上にあらかじめ塗布されている無溶剤型塗料の樹脂塗膜上に被覆させ、硬化遮延剤にて樹脂を硬化させた後にフィルムを剥離して転写する方法が提案されている（特許文献2、特許請求の範囲参照）。この方法によれば硬化遮延剤を内添したインキで印刷した色模様部分のみを凹ませて転写することができる。しかしながら、この方法では特殊なインキが必要であるとともに、無溶剤型塗料の樹脂塗膜の硬化反応が不安定であるという問題点がある。

さらに、基材上に、通常インキからなる模様層及び電子線硬化性組成物からなる凸状模様層の2種の模様層を順次に設け、その上に透明樹脂層を被覆し、被覆後、前記透明樹脂層を介して電子線を照射して凸状模様を硬化した化粧材が提案されている（特許文献3、特許請求の範囲参照）。しかしながら、こうした化粧材は物理的に比較的大きな凹凸があるため、凸部が傷つきやすく、特に凸部の面積が大きい場合にはそれが顕著となり問題となる。またこの手法は例えば木目調などの艶の強弱を出したい場合、すなわち、木目導管溝のように大部分が凸部で極めて狭い幅の凹状部が存在するような場合には、透明樹脂層

を構成する塗料の流動によって該凹状部が埋まってしまい、しかもその埋まり方の程度がばらつきを生じるため不適当であり、さらには物理的に凹凸があるため、手触り感がよくないという問題がある。

【0005】

また、薄紙に艶消剤を含有する紫外線硬化性印刷インキで木下地色をベタ刷し、これに活性光線を照射した後、この上に光沢の高い紫外線硬化性印刷インキで木目模様を印刷し、これに活性光線を照射した木目模様を有する化粧紙が提案されている（特許文献4、特許請求の範囲参照）。この化粧紙によれば、光沢の高いインキを用いた部分については見かけ上凸部に見え、艶消剤を含有するインキの部分については見かけ上凹部に見え、木質感が得られる。しかしながら、ここで提案される化粧紙は、保護塗膜としての上塗透明塗膜が施されていないため、木目模様を印刷するためのいわゆる導管インキの部分について、耐候性、耐水性、耐摩耗性、耐擦傷性などが低下せざるを得ず、耐久性に劣るものとなる。

さらに、表面が剥離性を有する電離放射線透過剥離基材の表裏いずれかの面に電離放射線遮蔽性材料で模様を設け、該剥離基材と、表面に電離放射線硬化樹脂の未硬化物の層を有する凹凸模様形成用基材とを重ね、剥離基材側より電離放射線を照射して、電離放射線遮蔽性材料で形成した模様のない部分に相当する電離放射線硬化樹脂のみを硬化させた後、剥離基材とともに電離放射線硬化樹脂層の未硬化部の樹脂を除去して、凹凸模様を形成する方法が提案されている（特許文献5、請求項8参照）。この発明によれば、電離放射線遮蔽性材料で形成した模様のある部分は、電離放射線硬化樹脂が硬化せずに、剥離基材に付着して、剥離基材と一緒に除去され、一方、電離放射線遮蔽性材料で形成した模様のない部分では電離放射線硬化樹脂が硬化して残ることから、絵柄と同調した凹凸模様が形成される。しかしながら、この方法では、剥離材料や電離放射線遮蔽性材料等の材料を必要とするという不利な点があり、また未硬化樹脂を剥離基材に付着除去する方法では、深く鮮映な凹部を形成できないという欠点がある。さらに、電離放射線硬化樹脂として電子線硬化樹脂を用いた場合には、電子線を遮蔽する材料の選定が困難であるという欠点がある。

【0006】

また、プリント又は化粧紙を貼った基板に放射線重合を行う合成樹脂を塗布した後、放射線を照射して合成樹脂の半硬化状態のとき照射を中止し、凹凸模様を施したロールプレス等の冷加圧体にて加圧した後、合成樹脂を完全硬化する凹凸模様のある化粧板の製造方法が提案されている（例えば特許文献6、特許請求の範囲参照）。しかしながら、樹脂を安定的に一定の程度の半硬化状態にする際の条件を特定するのは容易ではなく、また半硬化状態の合成樹脂は不安定であるし、硬化を2段階に分けて行うのは煩雑であるという問題点がある。

そこで、基材の上に塗布装置を用いて電子線硬化性樹脂を塗布し、電子線照射機内で型ロールと接触させて型ロールの凹凸を賦形しながら電子線を照射して硬化させる連続的に凹凸を形成させる方法が提案されている（例えば特許文献7、特許請求の範囲、第1図参照）。しかしながら、この方法には特殊な型ロール装置が必要であり、通常の印刷装置では凹凸を賦形することができないという不都合があり、また型ロールによる賦形の速度には限界があって生産性が低いという欠点がある。

【0007】

さらには、基材の表面に塗膜層、模様層、電離放射線硬化性樹脂組成物が架橋硬化した表面保護層を有しており、模様層が塗膜層に比較して、電離放射線硬化性樹脂組成物の浸透性を高く構成した化粧材が提案されている（例えば、特許文献8、特許請求の範囲、図1及び図2参照）。この化粧材によれば、電離放射線硬化性樹脂組成物が模様の存在する部分により浸透しやすいため、該部分に凹部が形成され、表面に凹凸のある化粧材が得られる。しかしながら、この化粧材は模様層に十分な吸収浸透性を付与すべく、多量の体质顔料や多孔質材料を添加する必要があるが、この場合には模様層が多孔質化及び脆弱化するため、凹部の耐久性、耐汚染性が低下する。一方、凹部の耐久性、耐汚染性を向上させ

るために模様層の多孔質化を抑制しようとすると、十分な深さ及び鮮映性を有する凹部を形成することができないという問題がある。また、この化粧材は物理的に凹凸があるため、手触り感がよくないという点でさらに改良の余地がある。

【0008】

- 【特許文献1】特公昭51-26937号公報
- 【特許文献2】特公昭51-33454号公報
- 【特許文献3】特公平1-41505号公報
- 【特許文献4】特開昭51-84910号公報
- 【特許文献5】特開平1-253449号公報
- 【特許文献6】特公昭49-28264号公報
- 【特許文献7】特公昭63-50066号公報
- 【特許文献8】特開2001-199028号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、このような状況下で、表面に模様が形成され、模様に応じた艶差を有し、該艶差が視覚的に凹部として認識される、表面に凹凸感を有する化粧材であって、かつ耐溶剤性、耐摩耗性、あるいは層間強度の高い化粧材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、基材上に少なくとも、部分的に設けられた低艶絵柄インキ層と、該低艶絵柄インキ層上に存在してこれと接触し、低艶絵柄インキ層の全面を被覆する表面保護層を有する化粧材であって、該表面保護層が電離放射線硬化性樹脂組成物の架橋硬化したものであり、低艶絵柄インキ層を構成する低艶絵柄インキがバインダーとして非架橋ウレタン樹脂を含み、かつ電離放射線硬化性樹脂組成物が（メタ）アクリレート単量体を含む化粧材が、前記課題を解決し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0011】

すなわち、本発明は、

- (1) 基材上に少なくとも、部分的に設けられた低艶絵柄インキ層と、該低艶絵柄インキ層上に存在してこれと接触し、低艶絵柄インキ層の全面を被覆する表面保護層を有する化粧材であって、該表面保護層が電離放射線硬化性樹脂組成物の架橋硬化したものであり、低艶絵柄インキ層を構成する低艶絵柄インキがバインダーとして非架橋ウレタン樹脂を含むものであり、かつ電離放射線硬化性樹脂組成物が（メタ）アクリレート単量体を含むことを特徴とする化粧材、
- (2) 低艶絵柄インキ層を構成する低艶絵柄インキがバインダーとして非架橋ウレタン樹脂と不飽和ポリエステル樹脂とを含む上記(1)記載の化粧材、
- (3) 電離放射線硬化性樹脂組成物が（メタ）アクリレート単量体からなる上記(1)又は(2)記載の化粧材、
- (4) 電離放射線硬化性樹脂組成物が電子線硬化性樹脂組成物である上記(1)～(3)のいずれかに記載の化粧材、
- (5) 前記表面保護層中における、部分的に設けられた低艶絵柄インキ層の直上部及びその近傍に、視覚的に凹部として認識される低光沢領域を有する低艶模様層が形成されてなる上記(1)～(4)のいずれかに記載の化粧材、
- (6) 低艶模様層の上部に位置する表面保護層の表面が凸形状を有する上記(5)記載の化粧材、
- (7) 基材と低艶絵柄インキ層の間にさらに浸透防止層を有する上記(1)～(6)のいずれかに記載の化粧材、
- (8) 基材が浸透性基材である上記(7)記載の化粧材、
- (9) 基材上に着色層、絵柄層、浸透防止層が積層され、その上に低艶絵柄インキ層と該

低艶絵柄インキ層上に存在してこれと接触し、低艶絵柄インキ層の全面を被覆する表面保護層を有する上記（1）～（8）のいずれかに記載の化粧材、

（10）絵柄層が木目模様を形成するものであり、低艶絵柄インキが導管部を形成するものである上記（9）記載の化粧材、
を提供するものである。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、表面に模様が形成され、模様に応じた艶差を有し、該艶差が視覚的に凹部として認識される、表面に凹凸感を有する化粧材であって、かつ耐溶剤性、耐摩耗性、あるいは層間強度の高い化粧材を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の化粧材は、基材上に少なくとも、部分的に設けられた低艶絵柄インキ層と、該低艶絵柄インキ層上に存在してこれと接触し、低艶絵柄インキ層の全面を被覆する表面保護層を有する化粧材であって、該表面保護層が電離放射線硬化性樹脂組成物の架橋硬化したものであり、低艶絵柄インキ層を構成する低艶絵柄インキがバインダーとして非架橋ウレタン樹脂を含むものであり、かつ電離放射線硬化性樹脂組成物が（メタ）アクリレート単量体を含むことを特徴とするものである。

本発明の化粧材の典型的な構造を、図1及び図2を用いて説明する。図1及び図2は本発明の化粧材1の断面を示す模式図である。図1に示す例では、基材2上に低艶絵柄インキ層3が積層され、その上に電離放射線硬化性樹脂組成物が架橋硬化した表面保護層4が積層されたものである。次に、図2に示す例では、基材2上に全面を被覆する一様均一な着色層5、絵柄層6、一様均一な浸透防止層7、低艶絵柄インキ層3、電離放射線硬化性樹脂組成物が架橋硬化した表面保護層4がこの順に積層されたものである。

【0014】

以下、本発明の好ましい実施形態の一つを示した図2に基づいて、詳細に説明する。

本発明で用いられる基材2としては、通常化粧材として用いられるものであれば、特に限定されず、各種の紙類、プラスチックフィルム、プラスチックシート、金属箔、金属シート、金属板、木材などの木質系の板、窯業系素材等を用途に応じて適宜選択することができる。これらの材料はそれぞれ単独で使用してもよいが、紙同士の複合体や紙とプラスチックフィルムの複合体等、任意の組み合わせによる積層体であってもよい。

これらの基材、特にプラスチックフィルムやプラスチックシートを基材として用いる場合には、その上に設けられる層との密着性を向上させるために、所望により、片面または両面に酸化法や凹凸化法などの物理的または化学的表面処理を施すことができる。

上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、クロム酸化処理、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線処理法などが挙げられ、凹凸化法としては、例えばサンドblast法、溶剤処理法などが挙げられる。これらの表面処理は、基材の種類に応じて適宜選択されるが、一般にはコロナ放電処理法が効果及び操作性などの面から好ましく用いられる。

また該基材はプライマー層を形成する等の処理を施してもよいし、色彩を整えるための塗装や、デザイン的な観点での模様があらかじめ形成されていてもよい。

【0015】

基材として用いられる各種の紙類としては、薄葉紙、クラフト紙、チタン紙などが使用できる。これらの紙基材は、紙基材の繊維間ないしは他層と紙基材との層間強度を強化したり、ケバ立ち防止のため、これら紙基材に、更に、アクリル樹脂、スチレンブタジエンゴム、メラミン樹脂、ウレタン樹脂等の樹脂を添加（抄造後樹脂含浸、又は抄造時に内填）させたものでもよい。例えば、紙間強化紙、樹脂含浸紙等である。

これらの他、リンター紙、板紙、石膏ボード用原紙、又は紙の表面に塩化ビニル樹脂層を設けたビニル壁紙原反等、建材分野で使われることの多い各種紙が挙げられる。さらには、事務分野や通常の印刷、包装などに用いられるコート紙、アート紙、硫酸紙、グラシン紙、パーチメント紙、パラフィン紙、又は和紙等を用いることもできる。また、これら

の紙とは区別されるが、紙に似た外観と性状を持つ各種繊維の織布や不織布も基材として使用することができる。各種繊維としてはガラス繊維、石綿繊維、チタン酸カリウム繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維、若しくは炭素繊維等の無機質繊維、又はポリエステル繊維、アクリル繊維、若しくはビニロン繊維などの合成樹脂繊維が挙げられる。

【0016】

プラスチックフィルム又はプラスチックシートとしては、各種の合成樹脂からなるものが挙げられる。合成樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート-イソフタレート共重合樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリメタクリル酸エチル樹脂、ポリアクリル酸ブチル樹脂、ナイロン6又はナイロン66等で代表されるポリアミド樹脂、三酢酸セルロース樹脂、セロファン、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、又はポリイミド樹脂等が挙げられる。

【0017】

金属箔、金属シート、又は金属板としては、例えばアルミニウム、鉄、ステンレス鋼、又は銅等からなるものを用いることができ、またこれらの金属をめつき等によって施したものを使用することもできる。各種の木質系の板としては、木材の単板、合板、集成材、パーティクルボード、又はMDF（中密度繊維板）等の木質繊維板が挙げられる。窯業系素材としては、石膏板、珪酸カルシウム板、木片セメント板などの窯業系建材、陶磁器、ガラス、磁磚、焼成タイル等が例示される。これらの他、繊維強化プラスチック（FRP）の板、ペーパーハニカムの両面に鉄板を貼ったもの、2枚のアルミニウム板でポリエチレン樹脂を挟んだもの等、各種の素材の複合体も基材として使用できる。

【0018】

基材2の厚さについては特に制限はないが、プラスチックを素材とするシートを用いる場合には、厚さは、通常20～150μm程度、好ましくは30～100μmの範囲であり、紙基材を用いる場合には、坪量は、通常20～150g/m²程度、好ましくは30～100g/m²の範囲である。

【0019】

図2に示される全面にわたって被覆される一様均一な着色層5は、本発明の化粧材の意匠性を高める目的で所望により設けられる、隠蔽層、あるいは全面ベタ層とも称されるものである。着色層5は基材2上の表面の色を整えることで、基材2自身が着色していたり、色ムラがあるときに形成して、基材2の表面に意図した色彩を与えるものである。通常不透明色で形成することが多いが、着色透明色で形成し、下地が持っている模様を活かす場合もある。基材2が白色であることを活かす場合や、基材2自身が適切に着色されている場合には着色層5の形成を行う必要はない。

着色層の形成に用いられるインキとしては、バインダーに顔料、染料などの着色剤、体质顔料、溶剤、安定剤、可塑剤、触媒、硬化剤などを適宜混合したものが使用される。該バインダーとしては特に制限はなく、例えば、ポリウレタン系樹脂、塩化ビニル/酢酸ビニル系共重合体樹脂、塩化ビニル/酢酸ビニル/アクリル系共重合体樹脂、塩素化ポリブロピレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ブチラール系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ニトロセルロース系樹脂、酢酸セルロース系樹脂などの中から任意のものが、1種単独で又は2種以上を混合して用いられる。

着色剤としては、カーボンブラック（墨）、鉄黒、チタン白、アンチモン白、黄鉛、チタン黄、弁柄、カドミウム赤、群青、コバルトブルー等の無機顔料、キナクリドンレッド、イソインドリノンイエロー、フタロシアニンブルー等の有機顔料又は染料、アルミニウム、真鍮等の鱗片状箔片からなる金属顔料、二酸化チタン被覆雲母、塩基性炭酸鉛等の鱗片状箔片からなる真珠光沢（パール）顔料等が用いられる。

この着色層5は厚さ1～20μm程度の、いわゆるベタ印刷層が好適に用いられる。

【0020】

図2に示される絵柄層6は基材2に装飾性を与えるものであり、種々の模様をインキと印刷機を使用して印刷することにより形成される。模様としては、木目模様、大理石模様（例えばトラバーチン大理石模様）等の岩石の表面を模した石目模様、布目や布状の模様を模した布地模様、タイル貼模様、煉瓦積模様等があり、これらを複合した寄木、パッチワーク等の模様もある。これらの模様は通常の黄色、赤色、青色、および黒色のプロセスカラーによる多色印刷によって形成される他、模様を構成する個々の色の版を用意して行う特色による多色印刷等によっても形成される。

絵柄層6に用いる絵柄インキとしては、着色層5に用いるインキと同様のものを用いることができる。なお、本発明の化粧材においては、後に詳述する低艶絵柄インキ層3により、化粧を施すことができるので、絵柄層6は必須の構成要素ではない。

【0021】

図2に示される浸透防止層7は、所望により設けられる層であって、後述する低艶絵柄インキ層3を構成する低艶絵柄インキ及び表面保護層4を構成する電離放射線硬化性樹脂が、基材2中に浸透することを抑制する機能を持つものであり、基材2が紙や不織布などの浸透性基材である場合に特に効果を發揮する。従って、浸透防止層7は基材2と低艶絵柄インキ層3の間に位置すればよく、例えば、基材2と着色層5の間、着色層5と絵柄層6の間又は図2に示されるように絵柄層6と低艶絵柄インキ層3の間に設けられる。通常は、表面保護層4を構成する電離放射線硬化性樹脂と密着性がある、硬化性樹脂が架橋硬化した一様均一な層を、図2に示すように絵柄層6と低艶絵柄インキ層3の間に設ける。このことにより、基材2上に着色層5、絵柄層6等がある場合には、これらの表面をならし、これらと低艶絵柄インキ層3及び表面保護層4との接着性を高める機能をも併せて果たすものである。

【0022】

本発明の化粧材における低艶絵柄インキ層3は、図1に示すように基材2に直接積層されるか、または図2に示すように、必要に応じて設けられた着色層5、絵柄層6、浸透防止層7等の上に積層されるもので、模様の艶差を生じさせる層である。

本発明では、低艶絵柄インキ層を構成する低艶絵柄インキがバインダーとして非架橋ウレタン樹脂を含むことを特徴とする。低艶絵柄インキがバインダーとして非架橋ウレタン樹脂を含むことによって、後に詳述する表面保護層4を形成する電離放射線硬化性樹脂組成物との相互作用が生じ、模様の艶差を形成するものである。ここで低艶絵柄インキのバインダーには表面保護層との相互作用の程度を調整するために、必要に応じて、他の樹脂を混合することができる。ここで用いる他の樹脂としてはポリエステル樹脂が好ましく、中でも不飽和ポリエステル樹脂が好ましい。また表面保護層5を形成する電離放射線硬化性樹脂組成物との相互作用をより強いものとし、さらなる模様の艶差を得るとの観点から、ウレタン樹脂の含有量は50質量%以上であることがさらに好ましい。

本発明で使用するウレタン樹脂は、非架橋型のもの、すなわち、3次元架橋して網目状の立体的分子構造を持ったものではなく、線状の分子構造を持った熱可塑性樹脂となったものを選択することが肝要である。このような非架橋型のウレタン樹脂としては、ポリオール成分として、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等のポリオールとイソシアネート成分として、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート等の脂肪族ないしは脂環式イソシアネート等のイソシアネートとを反応させてなるウレタン樹脂が挙げられる。通常ポリオール1分子中の水酸基数及びイソシアネート1分子中のイソシアネート基はそれぞれ平均2である。またウレタン樹脂の平均分子量は10,000～50,000程度であり、ガラス転移温度(T_g)は-70～-40℃程度のものが低光沢領域発現のために好ましい。

また、低光沢領域の発現の程度や、低光沢領域と、その周囲との光沢のコントラストを調整するために、低艶絵柄インキのバインダーとして、非架橋ウレタン樹脂に加えて、不

飽和ポリエステル樹脂を添加してもよい。不飽和ポリエステル樹脂の添加量は、低艶絵柄インキのバインダー全量に対して、10～50質量%の範囲であることが好ましい。この範囲内であると低光沢領域発現の十分な増強効果が得られる。不飽和ポリエステル樹脂としては、不飽和ジカルボン酸とグリコールとの反応物であれば特に限定されず、不飽和ジカルボン酸としては、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が挙げられ、グリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール等が挙げられる。

【0023】

低艶絵柄インキ層3を形成する低艶絵柄インキは着色層5や絵柄層6で用いるインキ組成物と同様に、着色剤を有し、それ自体で絵柄模様を与えることができるが、図2に示すような着色層5や絵柄層6を有する場合には、既に基材2に対して色彩や模様を与えてるので、低艶絵柄インキ層3を形成するための低艶絵柄インキ組成物には、必ずしも着色剤を添加して着色する必要はない。すなわち、絵柄層6を有する場合には、絵柄層6が表現しようとする模様のうち、艶を消して、視覚的に凹部を表現したい部分と低艶絵柄インキ層3を同調させることによって艶差による視覚的凹部を有する模様が得られる。例えば、絵柄層6によって木目模様を表現しようとする場合には、木目の導管部分に低艶絵柄インキ層3のインキ部分を同調させることにより、艶差により導管部分が視覚的に凹部となつた模様が得られる。あるいは絵柄層6によって、タイル貼模様を表現しようとする場合には、タイル貼の目地溝部分に低艶絵柄インキ層3のインキ部分を同調させることにより、艶差によって、目地溝部分が視覚的に凹部となつた模様が得られる。

低艶絵柄インキ層を形成する低艶絵柄インキの塗布量については、1～30g/m²の範囲であることが好ましい。1g/m²以上であると、上述した低艶絵柄インキの電離放射線硬化性樹脂組成物との相互作用が十分であり、化粧材表面の十分な艶差が得られる。一方30g/m²以下であると、低艶絵柄インキの印刷に際して機械的制約がなく、また経済的にも有利である。以上の観点から、低艶絵柄インキの塗布量はさらに5～10g/m²の範囲であることが好ましい。

【0024】

次に、表面保護層4は上述のように電離放射線硬化性樹脂組成物が架橋硬化したもので構成される。ここで、電離放射線硬化性樹脂組成物とは、電磁波または荷電子線の中で分子を架橋、重合させ得るエネルギー量子を有するもの、すなわち、紫外線または電子線などを照射することにより、架橋、硬化する樹脂組成物を指す。

本発明においては、電離放射線硬化性樹脂組成物が(メタ)アクリレート単量体を含むことを特徴とする。(メタ)アクリレート単量体を含むことによって、上述の低艶絵柄インキとの相互作用が生じ、模様の艶差を形成するものである。低艶絵柄インキとの相互作用をより強いものとし、さらなる模様の艶差を得るとの観点から、(メタ)アクリレート単量体の含有量は50質量%以上であることがさらに好ましく、特には電離放射線硬化性樹脂組成物が(メタ)アクリレート単量体のみからなることが好ましい。なお、ここで「(メタ)アクリレート」とは「アクリレート又はメタクリレート」を意味する。

【0025】

本発明で使用する(メタ)アクリレート単量体としては、多官能性(メタ)アクリレートが好ましい。多官能性(メタ)アクリレートとしては、分子内にエチレン性不飽和結合を2個以上有する(メタ)アクリレートであればよく、特に制限はない。具体的にはエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸ジ(メタ)アクリレート、アリル化シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート、イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性

トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これらの多官能性（メタ）アクリレートは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0026】

本発明においては、前記多官能性（メタ）アクリレートとともに、その粘度を低下させるなどの目的で、単官能性（メタ）アクリレートを、本発明の目的を損なわない範囲で適宜併用することができる。単官能性（メタ）アクリレートとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これらの単官能性（メタ）アクリレートは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0027】

また、前記電離放射線硬化性樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲内で、（メタ）アクリレート単量体とともに、重合性オリゴマーを混合してもよい。重合性オリゴマーとしては、例えばエポキシ（メタ）アクリレート系、ウレタン（メタ）アクリレート系、ポリエステル（メタ）アクリレート系、ポリエーテル（メタ）アクリレート系などが挙げられる。ここで、エポキシ（メタ）アクリレート系オリゴマーは、例えば、比較的低分子量のビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂のオキシラン環に、（メタ）アクリル酸を反応しエステル化することにより得ることができる。また、このエポキシ（メタ）アクリレート系オリゴマーを部分的に二塩基性カルボン酸無水物で変性したカルボキシル変性型のエポキシ（メタ）アクリレートオリゴマーも用いることができる。ウレタン（メタ）アクリレート系オリゴマーは、例えば、ポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールとポリイソシアネートの反応によって得られるポリウレタンオリゴマーを、（メタ）アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。ポリエステル（メタ）アクリレート系オリゴマーとしては、例えば多価カルボン酸と多価アルコールの縮合によって得られる両末端に水酸基を有するポリエステルオリゴマーの水酸基を（メタ）アクリル酸でエステル化することにより、あるいは、多価カルボン酸にアルキレンオキシドを付加して得られるオリゴマーの末端の水酸基を（メタ）アクリル酸でエステル化することにより得ができる。ポリエーテル（メタ）アクリレート系オリゴマーは、ポリエーテルポリオールの水酸基を（メタ）アクリル酸でエステル化することにより得ができる。

【0028】

さらに、重合性オリゴマーとしては、他にポリブタジエンオリゴマーの側鎖に（メタ）アクリレート基をもつ疎水性の高いポリブタジエン（メタ）アクリレート系オリゴマー、主鎖にポリシロキサン結合をもつシリコーン（メタ）アクリレート系オリゴマー、小さな分子内に多くの反応性基をもつアミノプラスチック樹脂を変性したアミノプラスチック樹脂（メタ）アクリレート系オリゴマー、あるいはノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、脂肪族ビニルエーテル、芳香族ビニルエーテル等の分子中にカチオン重合性官能基を有するオリゴマーなどがある。

【0029】

電離放射線硬化性樹脂組成物として紫外線硬化性樹脂組成物を用いる場合には、光重合用開始剤を樹脂組成物100質量部に対して、0.1～5質量部程度添加することが望ま

しい。光重合用開始剤としては、従来慣用されているものから適宜選択することができ、特に限定されず、例えば、分子中にラジカル重合性不飽和基を有する重合性モノマーや重合性オリゴマーに対しては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-*n*-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アセトフェノン、ジメチルアミノアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-2(ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、ベンゾフェノン、*p*-フェニルベンゾフェノン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ジクロロベンゾフェノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ターシャリープチルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタール、アセトフェノンジメチルケタールなどが挙げられる。

また、分子中にカチオン重合性官能基を有する重合性オリゴマー等に対しては、芳香族スルホニウム塩、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、メタロセン化合物、ベンゾインスルホン酸エステル等が挙げられる。

また、光増感剤としては、例えば*p*-ジメチル安息香酸エステル、第三級アミン類、チオール系増感剤などを用いることができる。

本発明においては、電離放射線硬化性樹脂組成物として電子線硬化性樹脂組成物を用いることが好ましい。電子線硬化性樹脂組成物は無溶剤化が可能であって、環境や健康の観点からより好ましく、また光重合用開始剤を必要とせず、安定な硬化特性が得られるからである。

【0030】

また本発明における電離放射線硬化型樹脂組成物には、得られる硬化樹脂層の所望物性に応じて、各種添加剤を配合することができる。この添加剤としては、例えば耐候性改善剤、耐摩耗性向上剤、重合禁止剤、架橋剤、赤外線吸収剤、帯電防止剤、接着性向上剤、レベリング剤、チクソ性付与剤、カップリング剤、可塑剤、消泡剤、充填剤、溶剤、着色剤などが挙げられる。

ここで、耐候性改善剤としては、紫外線吸収剤や光安定剤を用いることができる。紫外線吸収剤は、無機系、有機系のいずれでもよく、無機系紫外線吸収剤としては、平均粒径が5~120nm程度の二酸化チタン、酸化セリウム、酸化亜鉛などを好ましく用いることができる。また、有機系紫外線吸収剤としては、例えばベンゾトリシアゾール系、具体的には、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリシアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリシアゾール、ポリエチレングリコールの3-[3-(ベンゾトリシアゾール-2-イル)-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオン酸エステルなどが挙げられる。一方、光安定剤としては、例えばビンダードアミン系、具体的には2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2'--n-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレートなどが挙げられる。また、紫外線吸収剤や光安定剤として、分子内に(メタ)アクリロイル基などの重合性基を有する反応性の紫外線吸収剤や光安定剤を用いることもできる。

【0031】

耐摩耗性向上剤としては、例えば無機物では α -アルミナ、シリカ、カオリナイト、酸化鉄、ダイヤモンド、炭化ケイ素等の球状粒子が挙げられる。粒子形状は、球、橢円体、多面体、鱗片形等が挙げられ、特に限定されないが、球状が好ましい。有機物では架橋アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂等の合成樹脂ビーズが挙げられる。粒径は、通常膜厚

の30～200%程度とする。これらの中でも球状の α -アルミナは、硬度が高く、耐摩耗性の向上に対する効果が大きいこと、また、球状の粒子を比較的得やすい点で特に好ましいものである。

重合禁止剤としては、例えばハイドロキノン、p-ベンゾキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、t-ブチルカテコールなどが、架橋剤としては、例えばポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物、金属キレート化合物、アジリジン化合物、オキサゾリン化合物などが用いられる。

充填剤としては、例えば硫酸バリウム、タルク、クレー、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウムなどが用いられる。

着色剤としては、例えばキナクリドンレッド、イソインドリノンイエロー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタン、カーボンブラックなどの公知の着色用顔料などが用いられる。

赤外線吸収剤としては、例えば、ジチオール系金属錯体、フタロシアニン系化合物、ジインモニウム化合物等が用いられる。

【0032】

本発明においては、前記の電離放射線硬化成分である重合性モノマーや重合性オリゴマー及び各種添加剤を、それぞれ所定の割合で均質に混合し、電離放射線硬化型樹脂組成物からなる塗工液を調製する。この塗工液の粘度は、後述の塗工方式により、基材の表面に未硬化樹脂層を形成し得る粘度であればよく、特に制限はない。

本発明においては、このようにして調製された塗工液を、基材の表面に、硬化後の厚さが1～20μmになるように、グラビアコート、バーコート、ロールコート、リバースロールコート、コンマコートなどの公知の方式、好ましくはグラビアコートにより塗工し、未硬化樹脂層を形成させる。硬化後の厚さが1μm以上であると所望の機能を有する硬化樹脂層が得られる。硬化後の表面保護層の厚さは、好ましくは2～20μm程度である。

【0033】

本発明においては、このようにして形成された未硬化樹脂層に、電子線、紫外線等の電離放射線を照射して該未硬化樹脂層を硬化させる。ここで、電離放射線として電子線を用いる場合、その加速電圧については、用いる樹脂や層の厚みに応じて適宜選定し得るが、通常加速電圧70～300kV程度で未硬化樹脂層を硬化させることが好ましい。

なお、電子線の照射においては、加速電圧が高いほど透過能力が増加するため、基材として電子線により劣化する基材を使用する場合には、電子線の透過深さと樹脂層の厚みが実質的に等しくなるように、加速電圧を選定することにより、基材への余分の電子線の照射を抑制することができ、過剰電子線による基材の劣化を最小限にとどめることができる。

また、照射線量は、樹脂層の架橋密度が飽和する量が好ましく、通常0.5～30Mrad、好ましくは1～5Mradの範囲で選定される。

さらに、電子線源としては、特に制限はなく、例えばコックロフトワルトン型、バンデグラフト型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、あるいは直線型、ダイナミトロン型、高周波型などの各種電子線加速器を用いることができる。

電離放射線として紫外線を用いる場合には、波長190～380nmの紫外線を含むものを放射する。紫外線源としては特に制限はなく、例えば高圧水銀燈、低圧水銀燈、メタルハライドランプ、カーボンアーク燈等が用いられる。

このようにして、形成された硬化樹脂層には、各種の添加剤を添加して各種の機能、例えば、高硬度で耐擦傷性を有する、いわゆるハードコート機能、防曇コート機能、防汚コート機能、防眩コート機能、反射防止コート機能、紫外線遮蔽コート機能、赤外線遮蔽コート機能などを付与することができる。

【0034】

次に本発明の構成を有する化粧材の作用効果について、図3及び図4を用いて以下に説明する。図3及び図4は化粧材1の断面を示す模式図である。図3に示す例では、基材2上に全面を被覆する一様均一な着色層5、絵柄層6、一様均一な浸透防止層7、低艶絵柄

インキ層3、電離放射線硬化性樹脂組成物が架橋硬化した表面保護層4がこの順に積層されたものである。本発明は、低艶絵柄インキ層3における低艶絵柄インキが、バインダーとして非架橋ウレタン樹脂を含むものであって、表面保護層4を構成する電離放射線硬化性樹脂組成物が（メタ）アクリレート単量体を含むことを特徴とし、これらの相互作用によって模様の艶差を形成するものである。

本発明における艶差発生の機構については、十分解明されるには至っていないが、各種実験と観察、測定の結果から、低艶絵柄インキ層3の表面に表面保護層4を形成するための電離放射線硬化性樹脂の未硬化物を塗工した際に、各材料の組合せ、塗工条件の適当な選択によって、低艶絵柄インキ層3の樹脂成分が一部表面保護層中に溶出し、浸透することによるものと推測される。この際、低艶絵柄インキ層3のインキと電離放射線硬化性樹脂の未硬化物におけるそれぞれの樹脂成分は、短時間には完全相溶状態にならずに懸濁状態となって、低艶絵柄インキ層3の直上部及びその近傍に存在し、該懸濁状態となった部分が光を散乱して低光沢領域をなすものと考えられる。この懸濁状態を有したまま、表面保護層を架橋硬化せしめることにより、かかる状態が固定されると、表面保護層中に低光沢領域を有する低艶模様層8が部分的に形成され、目の錯覚により、その部分が凹部であるかの如く認知されるものと推測される。

また、低艶絵柄インキと電離放射線硬化性樹脂組成物の種類によっては、表面保護層4の最表面における、低艶模様層8の上部は、該低艶模様層8の形成に伴って隆起し、凸形状9を形成する場合がある。表面保護層4の表面がこのように凸形状を有することによって、この部分でも光が散乱されるため、また表面積が増加し、かつ低艶が認識できる視野角も広がるため、上記低艶模様層8の効果と協調してさらに視覚的な凹凸感が強調され、さらに好ましい。なお、該凸形状9の高さについては、本発明の効果を奏する範囲である高さであることが好ましく、通常2～3μmの範囲である。

表面保護層4中に形成される低艶模様層8の厚さについては、本発明の効果を奏する範囲内であれば特に限定されず、図3に示す如く、低艶絵柄インキ層3の表面から表面保護層4の厚み方向の途中で留まっていてもよく、また図4に示すように表面保護層4の最表面に達するものであってもよい。さらには図4に示すように表面保護層4の最表面に凸形状を形成していてもよい。

【実施例】

【0035】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、この例によってなんら限定されるものではない。

(評価方法)

各実施例で得られた化粧材について、以下の方法で評価した。

(1) 艶の評価

グロスマーテー（村上色彩技術研究所製「GMX-203」）を用い、入射角75度の条件で、高光沢領域と低光沢領域におけるグロス値を測定した。数字が高いほど高光沢（高艶）であることを示し、数字が低いほど低光沢（低艶）であることを示す。

(2) 耐水性

水を入れたコップを化粧材の表面に逆さに固定し、24時間放置後コップをとる。その後、室温で24時間放置し、表面に膨れ等の変化が発生していないかを目視で観察した。判定基準を以下のようにして評価した。

○ 全く変化がない

△ 変化はあるものの軽微なもので実用上問題がない

× 膨れ等の変化が明瞭である

(3) 経時剥離性

化粧材表面にセロファンテープ（ニチバン（株）製のセロファン粘着テープ、「セロテープ（商標）」2.5mm幅）を貼着させ、室温（25℃）及び50℃で24時間放置し、その後強制的に剥離した。該化粧材の剥離面を目視で観察し、以下の判定基準で評価した。

- ◎ 絵柄の剥離がいずれの温度においても全くない
- △ 絵柄の剥離はあるものの軽微なもので実用上問題がない
- × 絵柄の剥離が著しい

(4) 耐汚染性

J I S K-6902に準拠して、汚染物を化粧材表面に塗布し、ふき取った後の汚染物の残存具合を目視にて観察した。判定基準を以下のようにして評価した。

- ◎ 汚染物の残存は全くない
- △ 汚染物の残存はあるものの軽微なもので実用上問題がない
- × 汚染物の残存が著しい

(5) マリーニング性能

29.4 kPa (300 g/cm^2) の荷重となるように調整された重りに、スチールウール (#0000) を取り付けて、化粧材の表面を50回擦り、該表面の艶の変化を目視にて観察した。判定基準を以下のようにして評価した。

- ◎ 全く変化がない
- △ 変化はあるものの軽微なもので実用上問題がない
- × 変化が著しい

【0036】

実施例1

基材2として、米秤量 30 g/m^2 の建材用紙間強化紙を用い、その片面にアクリル樹脂と硝化綿をバインダーとし、チタン白、弁柄、黄鉛を着色剤とするインキを用いて、塗工量 5 g/m^2 の（全面ペタ）層をグラビア印刷にて施して着色層5とした。その上に硝化綿をバインダーとし、弁柄を主成分とする着色剤を含有するインキを用いて、木目模様の絵柄層6をグラビア印刷にて形成した。

次いで、数平均分子量20,000、ガラス転移温度(T_g) -59.8℃のポリエステルウレタン系樹脂とトリレンジイソシアネートからなるポリイソシアネートをバインダーとする塗料組成物を用いて、塗工量 7 g/m^2 で全面にグラビア印刷して浸透防止層7（プライマー層）を形成した。

次に、数平均分子量30,000、ガラス転移温度(T_g) -62.8℃のポリエステルウレタン系樹脂をバインダーとした透明インキ100質量部に対して、平均粒子径 $1.5 \mu\text{m}$ のシリカ粒子を10質量部配合したインキ組成物を用いて木目模様の導管部分に位置同調するようにグラビア印刷にて低艶絵柄インキ層3を形成した。

これらインキ層の上に3官能アクリレートモノマーであるエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパンエチレンオキサイドトリアクリレートを60質量部と6官能アクリレートモノマーであるジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを40質量部、平均粒子径 $5 \mu\text{m}$ のシリカ粒子8質量部及びシリコーンアクリレートプレポリマー1質量部からなる電子線硬化性樹脂組成物を塗工量 5 g/m^2 でグラビアオフセットコーティング法により塗工した。塗工後、その後加速電圧 175 kV 、照射線量 5 Mrad の電子線を照射して、電子線硬化性樹脂組成物を硬化させて、表面保護層4とした。次いで、 70°C で24時間の養生を行い、化粧材を得た。

この化粧材について、艶の評価、耐水性、経時剥離性、耐汚染性及びマリーニング性能について評価した。その結果を第1表に示す。

【0037】

実施例2

低艶絵柄インキ層を形成するためのインキのバインダーを実施例1に記載されるポリエステルウレタン系樹脂80質量%と、不飽和ポリエスチル樹脂20質量%の混合物とした以外は実施例1と同様にして化粧材を得た。

この化粧材について、艶の評価、耐水性、経時剥離性、耐汚染性及びマリーニング性能について評価した。その結果を第1表に示す。

【0038】

実施例1及び実施例2で得られた化粧材について、その断面を顕微鏡で拡大して観察し

たところ、表面保護層中の低艶絵柄インキ層の直上部及びその近傍が光を散乱する低艶状態となり、またその他の表面層は光を散乱せず、高透明状態となっていることが観察された。そして、該化粧材を表面保護層側から目視観察すると、低艶絵柄インキ層部分が凹部として認識された。

また、実施例2で得られた化粧材の木目模様における導管部分の外観は、実施例1に比べて、導管部分の視覚的凹部がより鮮明に見えるものであった。

【0039】

【表1】

第1表

		実施例1	実施例2
グロス値	高光沢領域	40	40
	低光沢領域	10	8
耐水性	◎	◎	◎
経時剥離性	◎	◎	◎
耐汚染性	◎	◎	◎
マリーニング性能	◎	◎	◎

【産業上の利用可能性】

【0040】

本発明によれば、表面に模様が形成され、模様に応じた艶差を有し、該艶差が視覚的に凹部として認識される、表面に凹凸感を有する化粧材であって、かつ耐溶剤性、耐摩耗性、あるいは層間強度の高い化粧材を得ることができる。特に木目模様に用いた場合には、導管部分の艶差及び凹凸感をリアルに表現でき、実際の木材を用いた材料と同様の質感を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0041】

- 【図1】本発明の化粧材の断面を示す模式図である。
- 【図2】本発明の化粧材の断面を示す模式図である。
- 【図3】本発明の化粧材の断面を示す模式図である。
- 【図4】本発明の化粧材の断面を示す模式図である。

【符号の説明】

【0042】

1. 化粧材
2. 基材
3. 低艶絵柄インキ層
4. 表面保護層
5. 着色層
6. 絵柄層
7. 浸透防止層
8. 低艶模様層

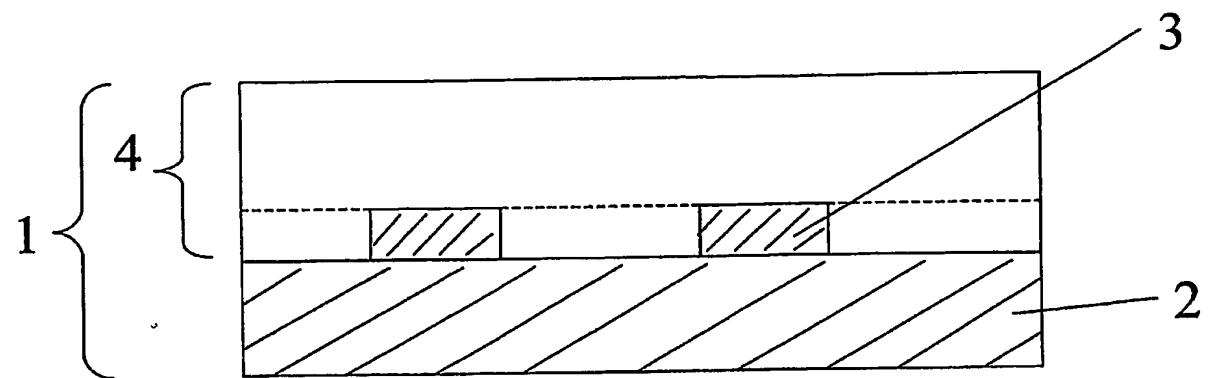
特願2003-341788

ページ： 14/E

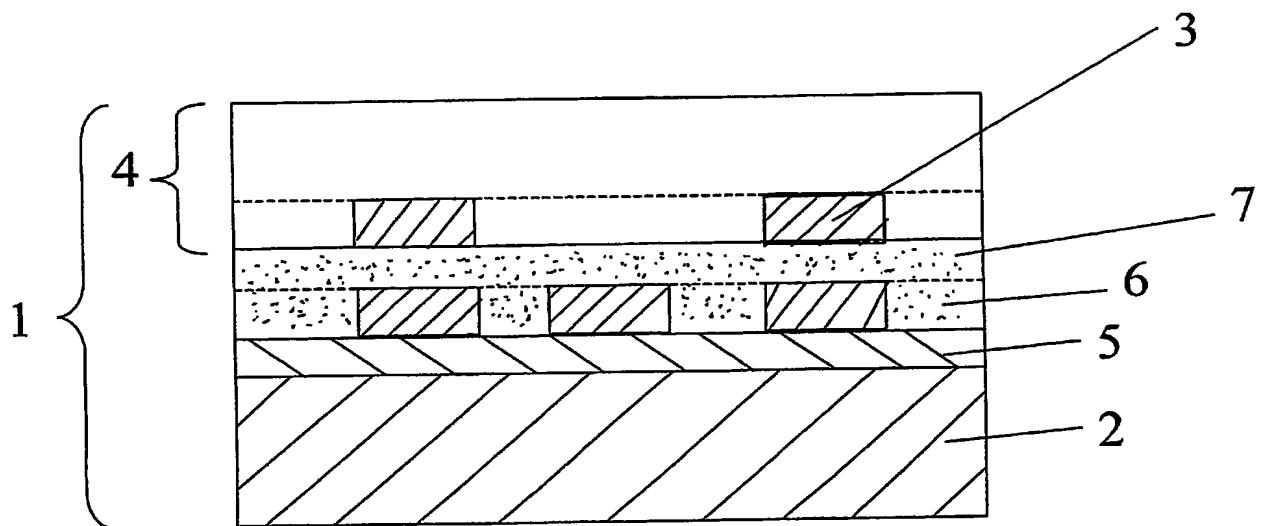
9. 凸形状

出証特2004-3101822

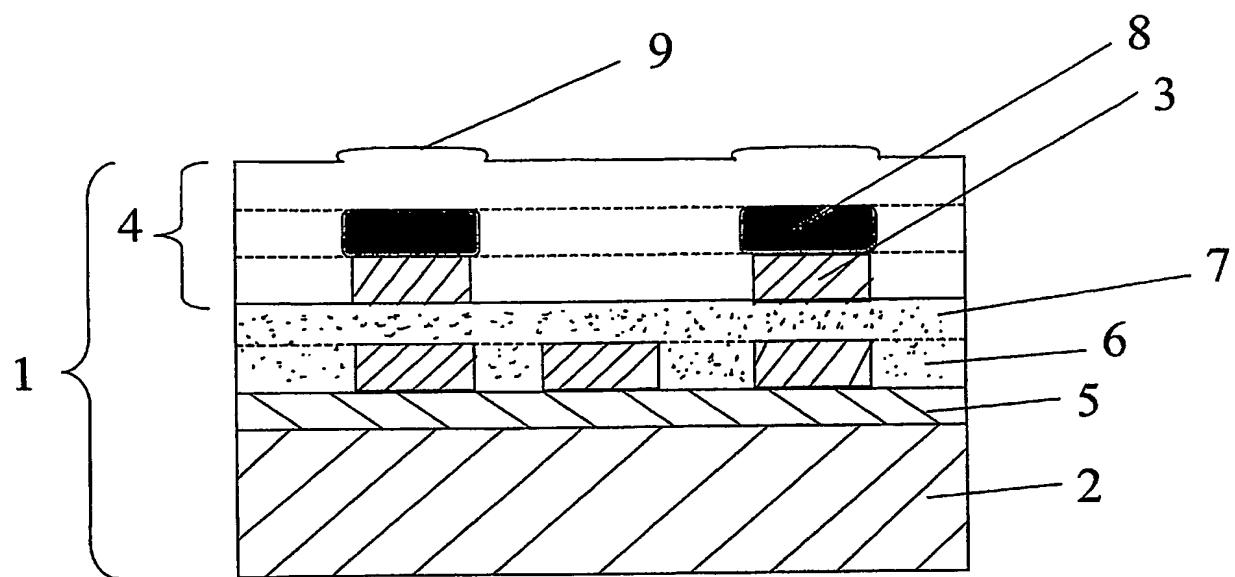
【書類名】図面
【図1】



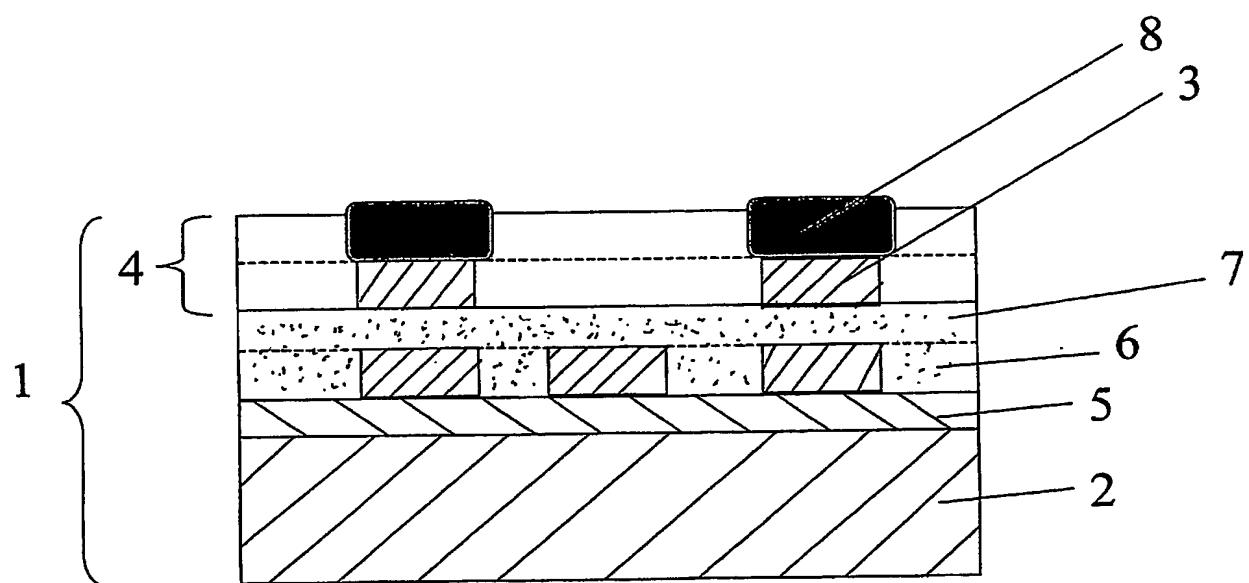
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 表面に模様が形成され、模様に応じた艶差を有し、該艶差が視覚的に凹部として認識される、表面に凹凸感を有する化粧材を提供すること。

【解決手段】 基材上に少なくとも、部分的に設けられた低艶絵柄インキ層と、該低艶絵柄インキ層上に存在してこれと接触し、低艶絵柄インキ層の全面を被覆する表面保護層を有する化粧材であって、該表面保護層が電離放射線硬化性樹脂組成物の架橋硬化したものであり、低艶絵柄インキ層を構成する低艶絵柄インキがパインダーとして非架橋ウレタン樹脂を含むものであり、かつ電離放射線硬化性樹脂組成物が（メタ）アクリレート単量体を含むことを特徴とする化粧材である。

【選択図】 図2

特願 2003-341788

出願人履歴情報

識別番号 [000002897]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
氏 名 大日本印刷株式会社